

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ ⑫ Offenlegungsschrift
⑯ ⑩ DE 44 06 431 A 1

⑯ Int. Cl. 6:
B 01 J 37/08
B 01 J 23/40
B 01 J 23/58
B 01 J 20/30
B 01 J 20/04
// B01J 35/04,23/46,
23/44,23/42,23/02

⑯ ⑯ Aktenzeichen: P 44 06 431.4
⑯ ⑯ Anmeldetag: 28. 2. 94
⑯ ⑯ Offenlegungstag: 31. 8. 95

DE 44 06 431 A 1

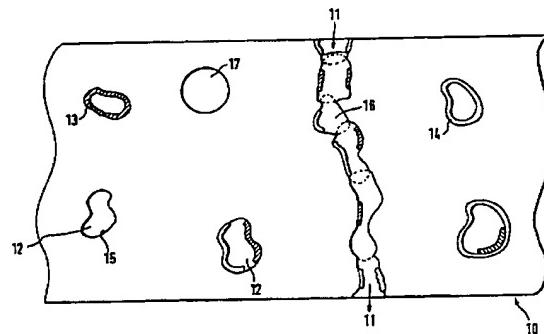
⑯ ⑯ Anmelder:
Robert Bosch GmbH, 70469 Stuttgart, DE

⑯ ⑯ Erfinder:
Friese, Karl-Hermann, Dipl.-Phys. Dr., 71229
Leonberg, DE; Weber, Lothar, Dr., 70499 Stuttgart,
DE; Gruenwald, Werner, Dipl.-Phys. Dr., 70839
Gerlingen, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ ⑯ Verfahren zur Herstellung poröser Teile mit katalytischer Funktion

⑯ ⑯ Es wird ein Verfahren zur Herstellung poröser, gaspermeabler, katalytisch wirksamer Teile (10) mit inneren Oberflächen (15) zur Katalyse chemischer Reaktionen angegeben. Formprägende Mittel (12) werden auf ihrer Oberfläche oder in ihrem Volumen mit katalytischen Mitteln (12) insbesondere Edelmetallen oder Getterstoffen wie Erdalkalimetalloxiden vergütet. Die vergüteten formprägenden Mittel (12) werden zusammen mit dem Grundmaterial der Keramik gesintert, wobei die formprägenden Mittel (12) durch Abdampfen entfernt werden. Auf den Porenwänden bleiben die katalytischen Mittel (12) zurück. Eine derart gefertigte katalytisch wirksame Schutzschicht (10) wurde in Abgassensoren für die Automobiltechnik eingesetzt.



DE 44 06 431 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 07. 95 508 035/255

6/31

Beschreibung

Stand der Technik

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung poröser, gaspermeabler, katalytisch wirksamer Teile gemäß der Gattung des Hauptanspruches.

Aus der DE-OS 41 31 503 ist es bekannt, poröse, gaspermeable, keramische Teile, zum Beispiel dünne Schichten mit katalytischen Stoffen für Gassensoren herzustellen. Poröse Teile sind unter anderem Filter, Siebe, Fritten, Membranen, Schwämme und Kapillaren oder Kanäle aufweisende Körper. Als katalytisch aktive Stoffe sind Edelmetalle und/oder Edelmetalllegierungen genannt. Die Verwendung von Oxiden neben Metallen in einem einzigen Keramikteil oder auch in aneinander grenzenden räumlich Bereichen von Keramikteilen mit jeweils einem katalytischen Mittel sind beschrieben.

Bei der Sinterung von Mischungen katalytisch aktiver Stoffe mit Keramikpulvern werden die katalytischen Mittel großenteils von der Keramik vollumschllossen, wodurch ein hoher Materialverbrauch zur Erlangung ausreichender katalytischer Aktivität notwendig wird. Zur Einbringung katalytischer Stoffe in poröse keramische Teile durch Imprägnierung mit einer Salzlösung wird die Keramik mit Mitteln, die die Hohlräumform prägen und die Einstellung der Porosität erlauben, gesintert, imprägniert und erneut erhitzt. Eine gleichmäßige Verteilung der katalytischen Mittel nach thermischer Entfernung der formbildenden Mittel auf der inneren Oberfläche des keramischen, permeablen Teils wird dabei nicht immer befriedigend erreicht. Nutzbare innenliegende Oberfläche des keramischen Teils liegt katalytisch unwirksam brach.

Üblicherweise werden Thermalruß, Graphit, Theobromin, Indigo, Indanthren, Polyethylen-Epoxid-Wachs und Picein als formprägende Mittel verwendet. Herstellende Teile mit festgelegten Maßen und Formen schränken die Auswahl ein (EP-A 0 148 622).

Aufgabe der Erfindung ist es, unter Verwendung formbildender Mittel formtreue, poröse, permeable Teile auf innenliegenden Oberflächen mit gleichmäßig über diese innere Oberfläche verteilten katalytisch aktiven Mitteln zu beschichten. Formprägende Mittel, deren Oberfläche katalytische Mittel aufweisen und die sich für eine automatisierbare Herstellung eignen, sind ein weiterer Gegenstand der Erfindung.

Die Aufgabe der Erfindung wird durch das im Hauptanspruch gegebene Verfahren gelöst. Ein formbildendes Mittel, welches ein thermisch zersetzbarer, ausbrennbarer und/oder abdampfbarer Stoff ist, ermöglicht hierbei, auf den inneren Oberflächen des Teils katalytische Stoffe aufzubringen. Der somit festgelegte Bereich des katalytischen Mittels im Teil erhöht dessen wirksame Fläche zum Zweck der Katalyse.

Wegen der höheren katalytisch wirksamen Fläche kann der Materialverbrauch des katalytischen Mittels und des formprägenden Mittels bei gleicher katalytischer Wirksamkeit verringert werden. Eine Verkleinerung des katalytisch wirksamen Teils ist möglich und der Masserückgang des Teils erweitert den mobilen Einsatz. Durch die bessere Gleichverteilung des katalytischen Materials tritt eine deutliche Verbesserung der Lebensdauer des Teiles ein. Mit großen formprägenden Mitteln ist es möglich, zusammenhängende innere Oberflächenbereiche des Teils mit katalytischem Material zu bedekken. Hinsichtlich der Herstellung des Teils wird das Ver-

fahren vereinfacht, indem keine Imprägnierung zur Einbringung des katalytischen Mittels mehr erforderlich ist, die eine thermische Nachbehandlung benötigt.

Werden zwei oder mehr verschiedene katalytische Mittel benutzt, so ist es möglich, unter Ausnutzung der Architektur eines formprägenden Mittels mit den katalytischen Mitteln einen Katalysator an den inneren Oberflächen des Teils aufzubauen, bei dem die katalytischen Mittel in einer festen räumlichen Beziehung zueinander stehen. Außerdem sind unterschiedliche Konzentrationsgradienten von Mischungen der katalytischen Mittel einstellbar. Es ist kein Problem mehr, einen aus mehreren Schichten aufgebauten Katalysator auf den inneren Oberflächen des Teils herzustellen.

15 Durch die in den Unteransprüchen angegebenen Merkmale entstehen weitere Vorteile.

Durch das Aufbringen der katalytisch wirksamen Mittel auf die Oberfläche der formprägenden Mittel können auf den inneren Oberflächen des Teils zusammenhängende Bereiche oder Muster mit katalytischem Material versehen werden.

20 Durch verschiedene katalytisch wirksame Mittel auf der Oberfläche der formprägenden Mittel ist es möglich katalytische Mittel unterschiedlichen chemischen Reaktionsbedingungen anzupassen. Um zum Beispiel CO, HC, NO_x und O₂ in Automobilabgasen in das thermodynamische Gleichgewicht umzusetzen sind, vorzugsweise Rh-Katalysatoren bei tiefen, Pt-Katalysatoren bei hohen Temperaturen nebeneinander wirksam. Durch die 25 erfundengemäße Beschichtung ist eine Trennung katalytischer Mittel möglich, die sich andernfalls mischen würden und dadurch ihre Wirkung einbüßen. Eine Legierungsbildung von Pt mit Rh kann so vermieden werden.

30 Insbesondere für den Fall, daß die Pulverkörper annähernd Kugelform aufweisen, wird ein besonders günstiges Verhältnis von Oberfläche:Volumen bei festem Porenradius für die Katalyse nutzbar. Ferner kann durch die Wahl der Abmessungen von formprägenden Mitteln 35 und mit katalytischen Mitteln versehenen formprägenden Mitteln die Permeabilität des Teils mit bekannten Abmessungen gezielt eingestellt werden.

Mit den erfundengemäßen Verfahrens ist es möglich, die katalytischen Mittel auf einfache Weise an die 40 formprägenden Mittel zu binden.

Ein Zusatz von Theobromin zu Dickschichtpasten bzw. keramischen Formmassen der Grundsubstanz des Teils, der während des Sinterns sublimiert und definierte Hohlräume hinterläßt eignet sich vorzüglich für die 45 automatisierte Siebdrucktechnik.

Zeichnung

Die Figur zeigt einen Schnitt durch ein poröses Teil mit katalytisch wirksamen Beschichtungen auf den Poroberflächen.

Beschreibung der Ausführungsbeispiele

60 Fig. 1 zeigt schematisch ein poröses Teil 10, das nach dem erfundengemäßen Verfahren hergestellt ist. Der Kanal 16 ist aus aneinanderliegenden Poren 12 zusammengewachsen, deren innere Oberflächen 15 katalytische Mittel 13 und/oder 14 aufweisen. Ferner ist eine isolierte, zum Beispiel kugelförmige, katalytisch unwirksame Pore 17 im Teil 10 dargestellt. Das poröse Teil 10 ist aus Zirkoniumdioxidkeramik, das katalytische Mittel 13 ist ein Getter- oder Fangstoff, vorzugsweise vom aus

Oxiden, vorzugsweise von Erdalkalimetallociden, und das katalytische Mittel 14 ist ein Edelmetall, insbesondere Platin oder Rhodium. Ein Gas 11, beispielsweise das Abgas einer Wärmekraftmaschine, strömt von der Oberfläche des permeablen Teils 10 in den Kanal 16 zur Rückseite des Teils 10 und tritt dort aus. Vereinzelt sind isoliert liegende Poren erkennbar.

Die formprägenden Mittel werden mit chemischen Fällprozessen, durch stromloses Abscheiden auf Pulverteilchen, durch Bedampfen von Pulverteilchen, durch laserinduzierte Zersetzung von Gasen auf Pulverteilchen oder im Wirbelbett mit Stäuben auf den Pulverteilchen mit katalytischen Mitteln 13, 14 beschichtet oder diese katalytischen Mittel werden ins Volumen des formprägenden Mittels eingebracht. Die Nachbehandlung einer katalytischen Platingschicht zur Erhöhung der Haftfestigkeit auf Picein erfolgte vorteilhaft im Formiergassstrom bei 900 Grad Celsius, für Rhodium als katalytisches Mittel sind 1000 Grad Celsius vorteilhafter. Als Formiergas wurde eine Mischung von 10 Teilen Wasserstoff und 90 Teilen Stickstoff eingesetzt.

Zur Herstellung des Teils 10 werden Pulver, die den Stoff des Teils 10 bilden, mit Pulvern formprägender Mittel, die katalytische Mittel 13, 14 aufweisen, vereint, vorzugsweise gemischt, geführt oder gesprührt und anschließend gesintert. Die Sintertemperatur der Mischung liegt zwischen 500 und 1600 Grad Celsius für Zirkoniumdioxidpulver mit Piceinpulver fester Korngröße von $d = 4$ Mikrometer. Die Schrumpfung des Teils 10 führt zu einem Durchmesser der Poren, der kleiner als der ursprüngliche Korndurchmesser der formprägenden Mittel mit katalytischen Mitteln ist. Als formprägende Mittel werden vorzugsweise mit Platin vergütetes Picein, mit Rhodium vergütetes Theobromin oder bei größeren formprägenden Körnern Platin neben Rhodium eingesetzt. Es sind auch Körner mit teilweiser Beschichtung eines oder mehrerer katalytischer Mittel neben- oder aufeinander einsetzbar. Die unterschiedliche Teilchengröße und -form ist in Fig. 1 sichtbar. Es ist als eine Abwandlung auch denkbar, Gettersubstanzen, zum Beispiel LiAlO_2 , anstelle von katalytisch aktiven Substanzen einzusetzen.

Beispiel 1

Zur Herstellung eines porösen Keramikteils 10 wird ein Thermalrußpulver mit einer Korngröße von 1 bis 150 Mikrometer Korndurchmesser mit einem Zirkoniumdioxidpulver, das bis zu 5 Gewichtsprozent Yttriumoxid enthält, mit einem organischen Binder und mit einem Weichmacher unter Zusatz eines Lösungsmittels vermahlen. Nach dem Sintern bei 1600 Grad Celsius erhält man ein poröses Keramikteil. Alternativ werden Indigo, Picein, Polyethylenwachs oder Theobromin als formprägende Mittel eingesetzt.

Beispiel 2

Zur Herstellung eines porösen Keramikteils 10 mit katalytisch wirksamen Substanzen wird ein Pulver wie in Beispiel 1 beschrieben eingesetzt, nachdem es vorausgehend mit Platin beschichtet worden ist. Das formprägende Mittel wird an seiner Oberfläche durch chemische Fällprozesse, insbesondere Reduktion von Metallsalzlösungen, die zur Abscheidung von katalytisch wirksamem Platin oder Rhodium führen, vergütet.

Die Korndurchmesser des Piceinpulvers, des Theobrominpulvers und des katalytisch unwirksamen formprägenden Pulvers werden zur Abstimmung an den Einsatzzweck unterschiedlich groß gewählt.

Beispiel 3

10 Eine Pulvermischung aus Theobrominpulver mit Platinoberflächenschicht und Zirkoniumdioxidpulver wird von einer Pulvermischung aus Piceinpulver mit Rhodiumoberflächenschicht und Zirkoniumdioxidpulver überschichtet und gesintert.

Beispiel 4

15 Für die Herstellung eines rechteckigen Kanals von 100 Mikrometer Kanalhöhe wird eine 165 Mikrometer dicke und 165 Mikrometer breite Schicht aus Paste auf ein keramisches Substrat gedrückt und durch die größer gewählten Maße die Schrumpfung berücksichtigt. Die Paste wurde wie in Beispiel 1 und 2 beschrieben hergestellt, jedoch kein Zirkoniundioxid und Yttriumoxid verwendet. Die erhaltene pastöse Masse wird mittels eines üblichen automatisierten Siebdruckverfahrens, zum Beispiel Tamponprint, auf ein keramisches Substrat aufgedrückt. Nach dem Aufbringen einer keramischen Abdeckschicht wird diese Abdeckschicht im Stickstoffstrom bei 900 Grad Celsius gefestigt. In einem anschließenden Brennschritt an Luft oder in oxidierender Atmosphäre werden die formprägenden Mittel rückstandslos ausgebrannt. Es folgt die Sinterung bei 1600 Grad Celsius.

20 30 35 Für die oben genannten Beispiele erwies es sich als vorteilhaft für die Porengröße höchstens den 0,2-fachen Wert der zu fertigenden Schichtdicke des Keramikteils zu wählen, was einem Anwendungsbereich von 2 bis 15 Mikrometern entsprach. Die Schichtdicke des aufgebrachten katalytisch wirksamen Materials auf den Formpräger war besonders vorteilhaft, wenn der Durchmesser der formprägenden Körner den zehnfachen Wert der Schichtdicke einer schichtförmigen katalytischen Substanz ausmachte. Durch die vorher mittels 40 45 50 Sieben festlegbare Korngröße der formprägenden Mittel wird die Porosität des Teils 10 hinsichtlich Teildichte, Permeabilität und des Durchmessers der Poren festlegbar. Als formprägende Mittel für Keramikteile sind Staub, Suspensionen, Pasten, Granulat, Festteilchen oder vorgefertigte Volumenteile zur Keramikteilherstellung verwendbar.

Patentansprüche

- 55 1. Verfahren zur Herstellung poröser, gaspermeabler, katalytisch wirksamer Teile (10) mit inneren Oberflächen (15) zur Katalyse chemischer Reaktionen von oder mit Gasen (11) oder als Getter (13), mit formprägenden Mitteln (12) für die innere Oberfläche (15), welche am gefertigten Teil (10) entfernt sind, dadurch gekennzeichnet, daß die formprägenden Mittel (12) katalytische Mittel (13, 14) aufweisen, welche nach dem Ausbrennen und/oder Abdampfen der formprägenden Mittel (12) in den Poren des Teils (10) verbleiben.
 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß formprägende Mittel auf ihrer Oberfläche mit einem katalytisch wirksamen Mittel (13,

14) beschichtet sind, welches nach der thermischen Entfernung der formprägenden Mittel auf innenliegende Oberflächen (15) der fertigen Teile (10) gelangt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das eingesetzte einzelne formprägende Mittel verschiedene katalytische Mittel (13, 14) auf der Oberfläche (15) aufweist. 5

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch die Verwendung einer Mischung von formprägenden Körnern (12), die unterschiedliche Katalysatorsubstanzen (13, 14), insbesondere Pt und/oder Rh aufweisen. 10

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als formprägendes Mittel ein Pulver mit im wesentlichen kugelförmigen Körnern eingesetzt wird, deren mittlerer Korndurchmesser kleiner als das 0,2-fache kleinste Maß eines schichtförmigen Teils (10) ist. 15

6. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das katalytische Mittel (13, 14) als Schicht auf dem formbildenden Korn aufgebracht wird, wobei die Schichtdicke höchstens das 0,1-fache der Korndurchmesser ist. 20

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das formprägende Mittel ein Pulver ist, dessen Körner durch chemische Fällung oder stromlose Abscheidung oder Be-dampfung aus der Gasphase beschichtet werden. 25

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die katalytische Beschichtung (13, 14) auf den formbildenden Körnern einer thermischen Nachbehandlung (Sintern) unterzogen werden zur Erhöhung der Haftfestigkeit der Beschichtung. 30

9. Formprägende Mittel für das Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Pulver aus Picein, Thermalruß, Theobromin, Indigo, Polyethylen oder Mischungen dieser Stoffe eingesetzt werden. 35

10. Katalytische Mittel für das Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Verwendung von aktiven Metallen oder Legierungen, insbesondere von Rh, Pd und Pt, und/oder Gettermaterialien aus Erdalkalioxiden oder gemischten Oxiden $M^{I-}N^{III}O_2$, wobei M, N Metalle sind, insbesondere LiA- 40 45 IO₂, sind.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

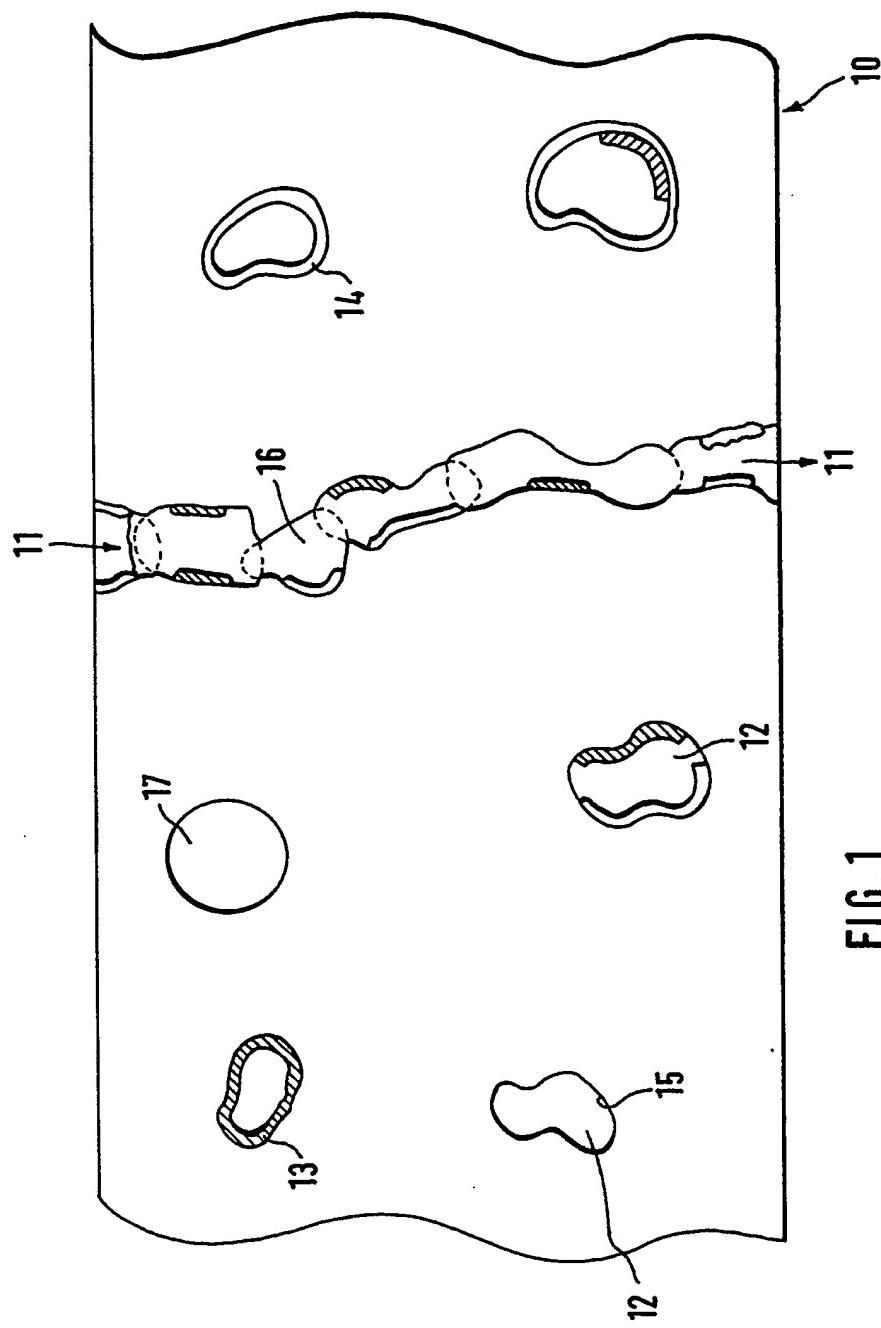


FIG. 1